

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 121/75

A 01 N 9/06

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES

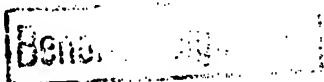


PATENTAMT

Document FP8

Appl. No. 10/584,403

DE 27 37 297 A 1



11

Offenlegungsschrift 27 37 297

21

Aktenzeichen:

P 27 37 297.0

22

Anmeldetag:

18. 8. 77

43

Offenlegungstag:

23. 2. 78

31

Unionspriorität:

32 33 31

18. 8. 76 Japan 99071-76

54

Bezeichnung:

Insektizide Mittel und Verwendung von optisch aktiven
2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-phenoxybenzylestern als
Insektizide

71

Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka (Japan)

74

Vertreter:

Vossius, V., Dr.; Vossius, D., Dipl.-Chem.; Hiltl, E., Dr.; Pat.-Anwälte,
8000 München

72

Erfinder:

Hirano, Masachika, Ibaraki, Osaka; Ohno, Isao, Kawanishi, Hyogo;
Ohno, Nobuo; Mine, Akihiko; Toyonaka, Osaka (Japan)

DE 27 37 297 A 1

BEST AVAILABLE COPY

VOSSIUS · VOSSIUS · HILTL
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 86 · PHONE: (089) 47 40 76
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29 463 VOPAT D

2737297

5 u 2.: M 315

18. August 1977

Case: S-1-18157C (F-15478)

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

Osaka. Japan

10

" Insektizide Mittel und Verwendung von optisch aktiven
2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-phenoxybenzyl-
estern als Insektizide "

15

Priorität: 18. August 1976. Japan, Nr. 99 071/76

P a t e n t a n s p r ü c h e

20

1. Insektizide Mittel, enthaltend einen optisch aktiven
2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-phenoxybenzyl-
ester neben inerten Trägerstoffen oder Verdünnungsmitteln.

25

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
Wirkstoff S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-
phenoxybenzylester oder S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovalerian-
säure-S-(-)- α -cyan-3-phenoxybenzylester ist.

30

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der
Wirkstoff S-(+)-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-
phenoxybenzylester ist.

35

4. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der
Wirkstoff S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure-S-(-)- α -
cyan-3-phenoxybenzylester ist.

809808/0948

ORIGINAL INSPECTED

1 5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Wirkstoff in einer Konzentration von 0,1 bis 90 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

5 6. Verwendung eines optisch aktiven 2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-phenoxybenzylesters als Insektizid.

10 (7) S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-phenoxybenzylester.

8. S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure-S-(-)- α -cyan-3-phenoxybenzylester.

15

20

25

30

35

5 u.Z.: M 315

Case: S-1-18157C(F-15478)

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

Osaka, Japan

10

" Insektizide Mittel und Verwendung von optisch aktiven
2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-phenoxybenzyl-
estern als Insektizide "

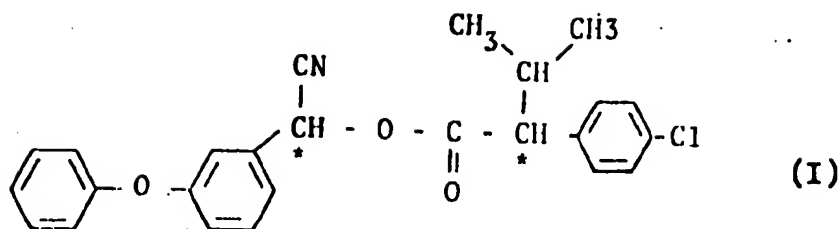
15

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen bezeichneten Gegenstand.

20 Derzeit werden im allgemeinen Extrakte von Pyrethrumarten, die Pyrethrin enthalten, und Allethrin, das ein synthetisches Analogon zum Wirkstoff von Pyrethrumextrakten darstellt, als schnell wirksame Insektizide verwendet, die gegenüber Mensch und Tier keine nennenswerte Toxizität aufweisen. Trotz dieser
25 ausgezeichneten Eigenschaften können Pyrethrumextrakte nur beschränkt verwendet werden, da sie relativ hohe Herstellungskosten bedingen. Darüberhinaus sind die Verbindungen nicht lichtbeständig und verlieren daher bei der Anwendung auf Feldern oder in Gärten schnell ihre Aktivität.

30

Umfangreiche Untersuchungen über die Synthese verschiedener Verbindungen und ihrer optisch aktiven Isomeren sowie deren biologischen Eigenschaften haben nun gezeigt, daß die in der Säuregruppe oder der Säuregruppe und der Alkoholgruppe optisch
35 aktiven Isomeren von 2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-phenoxybenzylester der Formel (I)



ausgezeichnete insektizide Aktivität gegenüber Insekten, wie Fliegen und Moskitos, und Pflanzenschädlingen, z.B. Heuschrecken, Zikaden, Blattläusen, Eulenfalterlarven, Kohlschaben und Baumwollmottenraupen, besitzen, andererseits jedoch keine Phytotoxizität gegenüber Feldfrüchten und Pflanzen sowie niedrige Toxizität gegenüber Menschen und Säugetieren aufweisen. Die insektiziden Mittel der Erfindung können daher in Feld, Wald und Garten sowie im Haushalt und für gewerbliche Zwecke eingesetzt werden. Die verwendeten Isomeren lassen sich vergleichsweise billig herstellen..

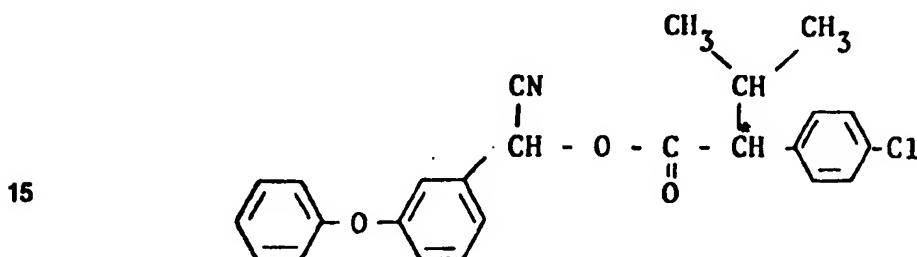
Die insektizide Wirkung von 2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-2-phenoxybenzylester ist bekannt; vgl. DT-OS 2 335 347. Bei der Herstellung und biologischen Prüfung von Isomeren dieser Verbindung, die in der Säure- und der Alkoholgruppe optisch aktiv sind, wurde nun überraschenderweise gefunden, daß der Ester der S-(+)-Säure stärkere insektizide Aktivität aufweist. Die stärkste Aktivität besitzt hierbei der Ester aus der S-(+)-Säure und dem S-(-)-Alkohol.

Der racemische 2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-phenoxybenzylester besitzt außerdem gegenüber zahlreichen Feldfrüchten und Pflanzen eine gewisse Phytotoxizität, die eine teilweise Chlorose von neuen Trieben verursacht. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß der Ester aus der S-(+)-Säure und dem racemischen Alkohol und der Ester aus der S-(+)-Säure und dem S-(-)-Alkohol in den in der Praxis verwendeten Konzentrationen aufgrund ihrer geringen Phytotoxizität keine Chlorose verursachen. Daß diese optisch aktiven

- 1 Isomeren mit einer speziellen Kombination aus Säuregruppe
und Alkoholgruppe eine derart starke insektizide Aktivität
und andererseits praktisch keine Phytotoxizität gegenüber
Feldfrüchten und Pflanzen aufweisen, war bisher nicht bekannt
5 und ist ein völlig überraschendes Ergebnis.

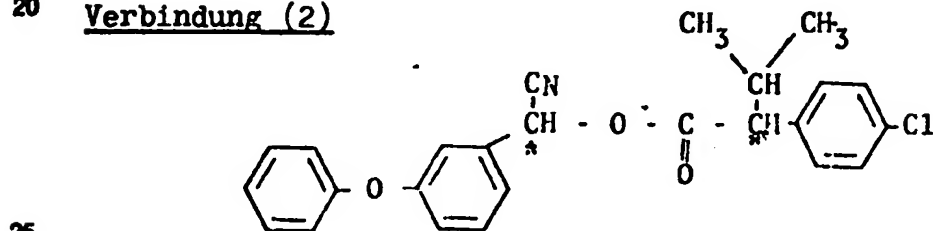
Die optisch aktiven Isomeren der Erfindung umfassen folgende
Verbindungen:

10 Verbindungen (1)



(Ester aus der S(+)-Säure und dem razemischen Alkohol)

20 Verbindung (2)



(Ester aus der S(+)-Säure und dem S(-)-Alkohol.

Die insektiziden Verbindungen der Erfindung werden auf her-
kömmliche Weise hergestellt; vgl. US-PS 3 996 244. Beispiels-
weise kann man eine optisch aktive Säure, d.h. S(+)-2-(4-
Chlorphenyl)-isovaleriansäure, mit einem Alkohol, d.h. 3-Phen-
oxymandelsäurenitril, in einem geeigneten inerten Lösungs-
mittel verestern. Die Veresterung erfolgt vorzugsweise unter
Verwendung eines Säurehalogenids, vorzugsweise eines Säure-
chlorids, d.h. 2-(4-Chlorphenyl)-isovaleroylchlorid, bei Raum-
temperatur oder darunter in Gegenwart eines Säureacceptors,

- 1 z.B. eines organischen tertiären Amins, wie Pyridin oder
Triäthylamin. Die Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels
ist nicht unbedingt erforderlich; vorzugsweise verwendet man
jedoch ein Lösungsmittel, um eine glatte Veresterung zu ge-
5 währleisten. Das Lösungsmittel sollte gegenüber den Reaktan-
ten und dem Esterprodukt inert sein; bevorzugte Lösungsmittel
sind z.B. Benzol, Toluol und Petroläther.

- Die insektizide Verbindung der Erfindung kann auch dadurch
10 hergestellt werden, daß man ein Halogenid oder Sulfoxylat des
genannten Alkohols, d.h. ein α -Halogen-3-phenoxyphenylaceto-
nitril, mit einem Alkalimetall- oder Silbersalz oder einem
Salz einer organischen tertiären Base von S-(+)-2-(4-Chlor-
phenyl)-isovaleriansäure umsetzt. Diese Salze können in situ
15 hergestellt werden, indem man das Reaktionssystem gleichzeitig
mit der Säure und der entsprechenden Base versetzt. In diesem
Fall wird vorzugsweise ein Lösungsmittel verwendet, z.B.
Benzol, Toluol, Aceton oder Dimethylformamid, und die Reak-
tion erfolgt vorzugsweise durch Erhitzen des Reaktionssystems
20 zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels oder darunter.
Das Halogen des Alkoholhalogenids ist vorzugsweise Chlor oder
Brom. Die insektizide Verbindung der Erfindung kann auch z.B.
nach dem in der GB-PS 1 122 658 und in Chemical Abstracts,
Bd. 70, 3831c (1969), beschriebenen Verfahren hergestellt wer-
25 den. Hierbei werden 3-Phenoxybenzaldehyd, Natriumcyanid und
S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleroylchlorid gleichzeitig
unter Rühren miteinander vermischt und umgesetzt. Die Reak-
tionstemperatur und die Reaktionszeit richten sich nach der
Art des verwendeten Lösungsmittels, die Reaktion kann jedoch
30 etwa 5 bis 24 Stunden bei etwa 0 bis 150°C, vorzugsweise 10
bis 100°C, durchgeführt werden. Für die Reaktion können be-
liebige inerte Lösungsmittel verwendet werden, vorzugsweise
Pentan, Hexan, Heptan, höhere Alkane, Benzol, Toluol oder
Xylol.

35

1 In der genannten Reaktion entsteht als Produkt im allgemeinen
ein Gemisch aus S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure-S-
(-)- α -cyan-3-phenoxybenzylester und S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-
isovaleriansäure-S-(+)- α -cyan-3-phenoxybenzylester, da der Al-
5 kohol ein asymmetrisches Zentrum aufweist. Dieses Gemisch
kann auf übliche Weise, z.B. nach dem bei E.L. Eliel,
Stereochemical of Carbon Compounds, S. 49 (1962), McGraw-Hill
Book Company (N.Y.), beschriebenen Verfahren in die optischen
Isomeren aufgetrennt werden.

10

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Bezugsbeispiel 1

1,36 g Pyridin und 1,94 g 3-Phenoxymandelsäurenitril werden
15 in 30 ml wasserfreiem Benzol gelöst. Unter Kühlung in einem
Eisbad auf unterhalb 5°C wird eine Lösung von 2,0 g
S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleroylchlorid ($[\alpha]_D^{20} +51,5^\circ$
(rein)) in 10 ml wasserfreiem Benzol zugetropft. Nach beende-
ter Zugabe entfernt man das Eisbad und rührt das Gemisch
20 3 Stunden bei Raumtemperatur. Die wäßrige Schicht wird zwei-
mal mit 10 ml Benzol extrahiert, worauf man den Extrakt mit
der organischen Schicht vereinigt, die organische Phase nach-
einander mit 10 ml 10prozentiger Salzsäure, einer gesättigten
wäßrigen Natriumbicarbonatlösung und einer gesättigten wäßri-
25 gen Natriumchloridlösung wäscht und schließlich über Natrium-
sulfat trocknet. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels
unter vermindertem Druck erhält man 3,50 g S-(+)-2-(4-Chlor-
phenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-phenoxybenzylester (I);
($n_D^{18,5} 1,5684$; $[\alpha]_D^{21} -9,53^\circ$ (CHCl₃)).

30

Bezugsbeispiel 2

9,88 g S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure
($[\alpha]_D^{20} +48,3^\circ$ (CHCl₃)) werden zu 5,81 g einer 30prozentigen
wäßrigen Natronlauge gegeben, um das Natriumsalz der Säure
35 zu bilden. Hierauf versetzt man das Gemisch mit einer Lösung
von 0,34 g Tetrabutylammoniumbromid in 19,3 g Wasser, gibt

- 1 dann 18,7 g Toluol zu und rührt das Gemisch, bis eine Temperatur von 70°C erreicht ist. Anschließend wird eine bei derselben Temperatur gehaltene Lösung von 11,96 g α -Brom-3-phenoxyphenylacetonitril in 17,9 g Toluol innerhalb 1 Stunde zuge-
- 5 getropft. Nach beendeter Zugabe erhöht man die Temperatur auf 75°C und hält sie unter Rühren 4 Stunden bei diesem Wert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur trennt man die Phasen und wäscht die organische Schicht zweimal mit 10 ml einer 5prozentigen wäßrigen Natriumcarbonatlösung und dann dreimal
- 10 mit 10 ml Wasser. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man 17,3 g des gewünschten Esters ($n_D^{22,0}$ 1,5680; $[\alpha]_D^{22}$ -9,60° (CHCl₃)).

Bezugsbeispiel 3

- 15 Zu einer Lösung von 9,91 g 3-Phenoxybenzaldehyd und 11,57 g S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleroylchlorid ($[\alpha]_D^{20}$ +51,49° (rein)) in 40 ml n-Heptan wird eine Lösung von 3,09 g 95prozentigem Natriumcyanid und 0,10 g Benzyltriäthylammoniumchlorid in 30 ml Wasser getropft, wobei mit Hilfe eines Wasser-
- 20 bads Raumtemperatur aufrechterhalten wird. Hierauf rührt man weitere 8 Stunden bei einer Innentemperatur von 25 bis 30°C und trennt dann die Phasen bei einer Innentemperatur von mehr als 50°C, um eine leichtere Phasentrennung zu ermöglichen. Die n-Heptanschicht wird zweimal mit Wasser gewaschen, worauf
- 25 man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und so 21,08 g des gewünschten Esters erhält ($n_D^{22,0}$ 1,5682; $[\alpha]_D^{22,0}$ -11,9° (CHCl₃)).

Bezugsbeispiel 4

- 30 5 g des in Bezugsbeispiel 2 erhaltenen S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure- α -cyan-3-phenoxybenzylesters werden an einer mit 150 g Silicagel gefüllten Säule adsorbiert, worauf man die Säule mit n-Hexan/Äthylacetat (40 : 1; V/V) eluiert. Das Isomerenverhältnis jeder Fraktion wird unter den nachste-
- 35 henden Bedingungen gaschromatographisch analysiert. Die Fraktionen, die das bei der Gaschromatographie später eluier-

- 1 te Isomere enthalten, werden aufgefangen und eingeeengt, wobei man 0,5 g S-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure-S-(-)- α -cyan-3-phenoxybenzylester (n_D^{22} 1,5673; $[\alpha]_D^{22}$ -11,18° (CHCl_3)) erhält.

5

Bedingungen der gaschromatographischen Isomerenanalyse

Säule: 2prozentiger Silicongummi DC-QF-1

Träger: Chromosorb W-AW-DMCS

Länge: 1,2 m

- 10 Säulentemperatur: 220°C

Temperatur der Verdampfungskammer: 250°C

Trärgas: Stickstoff 40 - 45 ml/min.

(Die Retentionszeiten der einzelnen Isomeren betragen unter gleichen Bedingungen 7 bzw. 8 Minuten).

15

B e i s p i e l 1

Insektizide Wirkung gegen Spodoptera litura

- 20prozentige Emulsionskonzentrate werden auf übliche Weise unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) und
20 (2) sowie des Razemats hergestellt. Als Standard wird außerdem ein 20prozentiges Emulsionskonzentrat von Dimethyldichlorvinylphosphat (DDVP) hergestellt.

- Mit jeweils 10 ml Wasser verdünnte Proben der Emulsionskonzentrate auf Chinakohlpflanzen gesprüht, die in Töpfen bis
25 zum 3- bis 4-blättrigen Stadium gezogen worden sind. Die Blätter werden in einem Luftstrom getrocknet, dann abgeschnitten und in ein hochbordiges Glasgefäß von 14 cm Durchmesser und 7 cm Höhe gelegt. Hierauf werden darin 10 Larven
30 von Spodoptera litura in der dritten Erscheinungsform freigesetzt. Nach 2 Tagen bestimmt man die Anzahl der lebenden und toten Larven und errechnet daraus den LC_{50} -Wert (50 % lethale Konzentration). Die Ergebnisse sind in Tabelle I wiedergegeben.

35

1

Tabelle I

<u>Testverbindung</u>	<u>LC₅₀ (ppm)</u>	<u>rel. Wirksamkeit *</u>
(1)	5,0	240
(2)	1,7	587
Racemat	12	100
DDVP	450	2,7

* Racemat = 100.

10

B e i s p i e l, 2Insektizide Wirkung gegen Musca domestica

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (1) und (2) sowie das Racemat werden jeweils mit Aceton auf die gewünschte Konzentration verdünnt, worauf man mit einer Mikrospritze 0,5 µLiter auf die Thorax-Rückenplatte von Musca domestica des CSMA-Stammes (eines empfindlichen, durch die Chemical Specialities and Manufactures Associations festgelegten Stammes) tropft. Die behandelten Insekten werden in einen Plastikbehälter von 11 cm Durchmesser eingebracht, in dem sich 3prozentiges Zuckerwasser als Futtermittel befindet. Nach 20 Stunden zählt man die Anzahl der toten und lebendigen Tiere und bestimmt hieraus den LD₅₀-Wert. Die Ergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

25

Tabelle II

<u>Testverbindung</u>	<u>LD₅₀ (µg/Fliege)</u>	<u>rel. Wirksamkeit *</u>
(1)	0,014	221
(2)	0,0055	564
Racemat	0,031	100

30

* Racemat = 100.

B e i s p i e l 3Insektizide Wirkung gegen Larven von Culex pipiens pallens

Jeweils 200 ml von Emulsionen der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) und (2) sowie des Racemats werden auf die gewünschte

- 1 te Konzentration verdünnt und zusammen mit einer Gruppe von
30 Larven von *Culex pipiens pallens* in der letzten Erschei-
mungsform in ein 300 ml-Becherglas eingebracht. Nach 24 Stun-
den bestimmt man die Anzahl der lebenden und toten Larven
5 und errechnet hieraus den LC_{50} -Wert. Die Ergebnisse sind in
Tabelle III wiedergegeben.

Tabelle III

Testverbindung	LC_{50} (ppm)	rel. Wirksamkeit *
(1)	0,018	244
(2)	0,010	440
Racemat	0,044	100

* Racemat = 100.

15

B e i s p i e l 4Phytotoxizität gegenüber Gemüse

- Die folgenden Gemüsearten werden in einem 10 cm-Pflanztopf
ausgesät und bis zu einem Stadium von 1 bis 2 Hauptblättern
20 gezogen. Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen
(1) und (2) sowie des Racemats werden dann auf übliche Weise
Emulsionskonzentrate hergestellt, auf die erforderliche Kon-
zentration verdünnt und auf die einzelnen Gemüsesämlinge ge-
sprüht. Eine Woche nach dem Besprühen wird die Phytotoxizität
25 ermittelt. In dem Versuch werden folgende Gemüsearten verwen-
det:

<u>Gemüseart</u>	<u>Sorte</u>	<u>Stadium beim Besprühen</u>
Chinakohl (<i>Brassica</i> spp.)	"Muso"	1,5 - 2-blättriges Stadium
Japan. Rettich (<i>Raphanus sativus</i>)	"Mino Wase" 2	-2,5- "
Tomaten (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	"Sekai Ichi" 2-	"
Gurken (<i>Cucumis sativus</i>)	"Kaga Aonaga" 1,5-	"
Auberginen (<i>Solanum melongena</i>)	"Makuro" 2-	"

35

1 Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

Phytotoxizitätsgrad *							
	Test- verbin- dung	Konz. (ppm)	China- kohl	Japan. Rettich	Tomaten	Gurken Auber- ginen	
5	(1)	800	1,7	1,5	1,0	1,8	1,6
		400	1,4	1,0	0,6	0,8	0,4
		200	0,8	0,1	0	0,2	0
		100	0	0	0	0	0
		50	0	0	0	0	0
10	(2)	800	0	0,2	0,1	0	0
		400	0	0	0	0	0
		200	0	0	0	0	0
		100	0	0	0	0	0
		50	0	0	0	0	0
15	Racemat	800	3,8	4,0	2,3	3,0	2,6
		400	2,5	2,8	1,0	2,5	1,8
		200	2,3	2,2	1,0	2,1	1,5
		100	1,3	1,5	0,5	1,2	0,2
		50	0,9	0,2	0,4	1,0	0
20							

* Die Bewertung erfolgt von 0 (normal) bis 5 (vollständige Chlorose), wobei die Mittelwerte errechnet werden.

25

Bei der Sprühanwendung auf dem Feld beträgt die Konzentration der erfindungsgemäßen Verbindungen gewöhnlich etwa 100 ppm. Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäße Verbindung (2) im Vergleich zum Racemat überraschenderweise ausgezeichnete Eigenschaften besitzt, da sie ohne jede Phytotoxizität in einer Menge von 100 bis 400 ppm verwendet werden kann. Auch die Verbindung (1) zeigt keine Phytotoxizität bei 100 ppm, während das Racemat bei dieser Menge auf zahlreiche Gemüsearten eine phytotoxische Wirkung ausübt.

35

1 B e i s p i e l 5

Feldversuche

20prozentige Emulsionskonzentrate der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) und (2) sowie des Racemats werden auf die beschriebene Weise hergestellt und auf das 2000-fache verdünnt. Die verdünnten Lösungen werden dann nach den folgenden Methoden auf Chinakohlfelder gesprüht. Eine Woche darauf zieht man die Pflanzen vollständig heraus und bestimmt die Anzahl der Überlebenden Insekten sowie den Phytotoxizitätsgrad.

10 Einteilung der Fläche: jeweils 5 m²; 3 Replikationen
 Sprühmenge: 100 Liter/10 Ar
 Gemüseart: Chinakohl (Sorte: Nigo) im 5- bis 6-blättrigen Stadium.

15

Tabelle V

Testverbindung	Verdünnungs- grad	Kohl- weißling- larven 1)	Kohl- schaben 1)	Phyto- toxizität
20 % EC ³⁾ von (1)	x 2000	0	1	-
20 % EC ³⁾ von (2)	x 2000	0	0	-
20 % EC ³⁾ des Racemats	x 2000	3	6	+ ²⁾
45 % WP ⁴⁾ von Lannate ⁵⁾	x 2000	5	56	-
25 nicht besprüht	-	29	148	-

1) Gesamtanzahl der Insekten auf drei Flächen;

2) Auf neuen Trieben wird teilweise Chlorose beobachtet;

3) 20prozentiges Emulsionskonzentrat;

30 4) 45prozentiges Spritzpulver;

5) "Methomyl"; chemische Bezeichnung: S-Methyl-N-[(methyl-carbamoyl)-oxy]-thioacetimidat.

B e i s p i e l 6

35 Phytotoxizität bei Obstbäumen

20prozentige Emulsionskonzentrate der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) und (2) sowie des Racemats werden mit einem

809808/0948

- 1 Handsprühgerät auf neue Triebe von ausgewachsenen Obstbäumen gesprüht. Die Sprühmethode ist in der folgenden Tabelle angegeben:

Obstbaumarten	Sorte	Sprüh- datum	Beobach- tungs- datum	Behandlungsfläche und Replikation
5				
Birne (Pyrus serotina)	Chojuro	15. April	22. April	1 Hauptzweig 5 Replikationen
Citrus	Wase-unshu	7. Mai	16. Mai	1 Hauptzweig 5 Replikationen

10

Sämtliche besprühten Blätter werden beobachtet und die Blattschädigung wird in sechs Stufen unterteilt. Der Phytotoxizitätsgrad errechnet sich nach folgender Gleichung:

15

$$\text{Phytotoxi-} \quad \frac{\sum (\text{Blattschädigungsindex} \times \text{Anzahl der Blätter, die denselben Schädigungsindex aufweisen})}{5 \times \text{Gesamtzahl der beobachteten Blätter}} \times 100$$

zitäts-
grad

20

Blattschädigungsindex

- 0 : keine Schädigung
 1 : geringe Blattschädigung
 2 : 10 bis 30 % der Blattfläche geschädigt
 3 : 30 bis 60 % der Blattfläche geschädigt
 25 4 : 60 bis 80 % der Blattfläche geschädigt
 5 : 80 bis 100 % der Blattfläche geschädigt.

30

In diesem Versuch macht sich die Phytotoxizität nur durch Chlorose bemerkbar und der Blattschädigungsindex errechnet sich aus der von Chlorose befallenen Fläche. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI wiedergegeben.

35

1	<u>Tabelle VI</u>			
	<u>Testverbindung</u>	<u>Konz. (ppm)</u>	<u>Phytotoxizitätsgrad</u>	
			<u>Birne</u>	<u>Citrus</u>
	(1)	400	0,9	5,6
5		200	0,2	4,2
		100	0,0	0,0
		50	0,0	0,0
	(2)	400	0,5	1,0
		200	0,0	0,0
10		100	0,0	0,0
		50	0,0	0,0
	Racemat	400	17,0	37,4
		200	6,8	29,8
15		100	5,1	5,9
		50	0,5	4,1
	unbehandelt	-	0,0	0,0

20 Insektizide Mittel, die die erfindungsgemäßen Ester als Wirkstoffe enthalten, eignen sich nicht nur für Haushaltszwecke, z B. zur Bekämpfung von Hausschädlingen, wie Fliegen, Moskitos und Kakerlaken, sondern auch zum Schutz von Getreidelagern vor Schädlingen, wie Getreidemilben, Mehlzünslern (*Plodia interpunctella*) und Reiskäfern (*Sitophilus zeamais*) sowie zum Schutz gegen und zur Ausrottung von Insekten, die als Landwirtschafts- und Forstschädlinge gelten, wie der grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*), der kleinen braunen Heuschrecke (*Laodelphax striatellus*), dem Reisstengelbohrer (*Chilo suppressalis*), der Kampherseidenmotte (*Dictyoploca laponica*), Kohlweißlinglarven (*Pieris rapae*), Baumwollmottenraupen, Kohlschaben (*Plutella xylostella*), Agrotisraupen und Blattläusen.

- 1 Die Insektizide der Erfindung können nach an sich bekannten Methoden unter Verwendung von üblichen Verdünnungs- und Hilfsmitteln, z.B. als Emulsionskonzentrate, Pulver, Öle, Aerosole, Spritzpulver, Granulate, Feingranulate, Fliegen-
 5 fänger und andere erhitzte oder nicht erhitzte Räuchermittel, Pulver oder Festpräparate, denen Insekten anlockende Zusatzstoffe, z.B. Nährstoffe, einverleibt worden sind, oder in beliebigen anderen Formulierungen angewandt werden.
- 10 Die Ester der Erfindung können allein verwendet werden; man kann aber auch ihre insektizide Wirkung durch Zusatz von Synergisten erhöhen, z.B. von α -[2-(2-Butoxyäthoxy)-äthoxy]-4,5-methylendioxy-2-propyltoluol im folgenden: Piperonyl-
 15 butoxid), das einen Synergisten für Pyrethroide darstellt, 1,2-Methylendioxy-4-[2-(octylsulfinyl)-propyl]-benzol (im folgenden: Sulfoxid), 4-(3,4-Methylendioxyphenyl)-5-methyl-1,3-dioxan (im folgenden: Safroxan), N-(2-Äthylhexyl)-bicyclo(2,2,1)hepta-5-en-2,3-dicarboxyimid (im folgenden: MGK-264), Octachlordipropyläther (im folgenden: S-421),
 20 IBTA (Isobarnylthiocyanacetat), Leathan oder Sesamex.

Besonders wirksame und stabile Insektizide werden durch Zusatz geeigneter Mengen von Stabilisatoren erhalten, z.B. von Phenolderivaten, wie BHT, Bisphenolderivaten oder Aryl-
 25 aminen, wie Phenyl- α -naphthylamin, Phenyl- β -naphthylamin oder Phenetidin-Aceton-Kondensaten.

Für verschiedene Zwecke geeignete Mittel können durch Vermischen mit einem anderen Wirkstoff hergestellt werden, der
 30 einen kooperativen Effekt erwarten läßt, z.B. mit Pyrethrin (Pyrethrumextrakt) oder Allethrin, Tetramethrin, Dimethylmaleimidmethylchrysanthemat, 5-Benzyl-3-furylmethylchrysanthemat, 2-Methyl-5-propargyl-3-furylmethylchrysanthemat,
 35 5-Propargylfurfurylchrysanthemat und deren optisch aktiven Formen, 3-Phenoxybenzyl-2',2',3',3'-tetramethylcyclopropan-1'-carboxylat, Dimethylmaleimidmethyl-2,2,3,3-tetramethyl-

- 1 cyclopropan-1-carboxylat, 3-Phenoxybenzylchrysanthemat
oder anderen bekannten Pyrethroid-Insektiziden, 1-Naphthyl-
N-methylcarbammat, 3.4-Dimethylphenyl-N-methylcarbammat oder
5 anderen Carbamat-Insektiziden, DDT, BHC, Methoxychlor oder
anderen organischen Chlorinsektiziden, O,O-Dimethyl-O-(3-
methyl-4-nitrophenyl)-thiophosphorsäureester ("Sumthion"
der Sumitomo Chemical Co., Ltd.), O,O-Dimethyl-O-4-cyan-
phenylthiophosphorsäureester ("Cyanox" der Sumitomo Chemical
10 Co., Ltd.), DDVP, Dimethoat oder anderen organischen Phosphor-
insektiziden, Chlordimeform (N'-(2-Methyl-4-chlorphenyl)-
N,N-dimethylformamidin), Cartap (1,3-Bis(carbamoylthio)-2-
(N,N-dimethylamino)-propanhydrochlorid) oder anderen Insekti-
ziden, Fungiziden, Nematiziden, Acariziden, Herbiziden,
15 Pflanzenwuchsreglern, Düngemitteln, BT-Mitteln oder anderen
mikrobiologischen Agrikulturchemikalien, Insektenhormonen
oder ähnlichen Agrikulturchemikalien.

Die Herstellung und Anwendung der erfindungsgemäßen Insekti-
zide ist in den folgenden Beispielen erläutert. Alle Teile
20 und Verhältnisse beziehen sich auf das Gewicht, falls nichts
anderes angegeben ist.

Herstellungsbeispiel 1

Jeweils 0,1 Teil der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bzw.
25 (2) wird in geruchlosem Kerosin aufgelöst, so daß 100 Teile
eines Ölpräparats entstehen.

Herstellungsbeispiel 2

Jeweils 20 Teile der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) und
30 (2) werden mit 70 Teilen Xylol und 10 Teilen "Sorpel 3005"
der Toho Chemicals versetzt, worauf man das Gemisch durch
gründliches Rühren löst und entsprechende Emulsionskonzentra-
te erhält.

35

Herstellungsbeispiel 3

Jeweils 5 Teile der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bzw. (2) werden mit 15 Teilen Safroxan, 10 Teilen Sorpol SM-200 der Toho Chemicals und 70 Teilen Xylol versetzt, worauf man das Gemisch durch gründliches Rühren löst und entsprechende Emulsionskonzentrate erhält.

Herstellungsbeispiel 4

0,2 Teile der erfindungsgemäßen Verbindung (1) werden durch Vermischen mit 0,1 Teil des (+)-trans-Chrysanthemumsäureesters von (+)-Allethrolon, 7 Teilen Xylol und 7,6 Teilen geruchlosem Kerosin gelöst und in einen Aerosolbehälter eingebracht, der mit einem Ventil versehen ist. Durch das Ventil werden dann 85 Teile flüssiges Erdgas als Treibmittel aufgepreßt, so daß ein Aerosolpräparat entsteht.

Herstellungsbeispiel 5

0,2 Teile der erfindungsgemäßen Verbindung (2), 0,1 Teil Tetramethrin, 1,5 Teile Piperonylbutoxid, 13.2 Teile geruchloses Kerosin und 1 Teil Atomos 300 der Atlas Chemical Company als Emulgator werden miteinander vermischt, durch Zusatz von 50 Teilen destilliertem Wasser emulgiert und hierauf zusammen mit 35 Teilen eines 3 : 1-Gemischs von geruchlosem Butan und geruchlosem Propan in einen Aerosolbehälter eingebracht, so daß ein Aerosolpräparat auf Wasserbasis entsteht.

Herstellungsbeispiel 6

0,2 Teile der erfindungsgemäßen Verbindung (1) werden durch Vermischen mit 0,2 Teilen Tetramethrin, 0,2 Teilen Sumithion, 7,4 Teilen Xylol und 7 Teilen geruchlosem Kerosin gelöst und gemäß Herstellungsbeispiel 4 zu einem Aerosolpräparat verarbeitet.

1 Herstellungsbeispiel 7

0,6 g der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bzw. (2) werden jeweils in Methanol gelöst und gleichmäßig unter Rühren mit einem Trägerstoff vermischt (Tabupulver : Pyrethrummark :
5 Holzmehl = 3 : 5 : 1). Hierauf dampft man das Methanol ab und versetzt mit 150 ml Wasser. Nach genügendem Kneten werden die einzelnen Präparate zu Moskitorollen geformt und getrocknet.

Herstellungsbeispiel 8

10 0,5 g der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bzw (2) werden jeweils mit 0,05 g 5-Propargylfurfurylchrysanthemat versetzt, worauf man das Gemisch in einer geeigneten Menge Chloroform löst und damit 0,3 mm dicken Asbest tränkt. Auf diese Weise entsteht ein Räuchermittel. Anstelle von Asbest kann z B.
15 auch ein Faserträger oder ein Karton verwendet werden.

Herstellungsbeispiel 9

1 Teil der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bzw. (2) wird jeweils in 20 Teilen Aceton gelöst und mit 99 Teilen Talcum
20 (300 mesh) versetzt. Das erhaltene Gemisch wird unter gründlichem Rühren gemahlen. Hierauf dampft man das Aceton ab und erhält ein Pulverpräparat.

Herstellungsbeispiel 10

25 2 Teile 3,4-Xyllyl-N-methylcarbammat werden mit 0,5 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung (2) versetzt, worauf man das Gemisch in 20 Teilen Aceton löst. Durch Zugabe von 97,5 Teilen Talcum wird gemäß Herstellungsbeispiel 9 ein Pulverpräparat erhalten.

30

Herstellungsbeispiel 11

5 Teile Sorpol SM 200 werden gründlich mit 20 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung (1) vermischt. worauf man das Gemisch unter gründlichem Rühren mit 75 Teilen Diatomeenerde
35 (300mesh) mahlt und ein Spritzpulver erhält.

Herstellungsbeispiel 12

5 Teile Toyo Lignin CT der Toyo Boseki werden zu 5 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung (1) gegeben, worauf man das Gemisch unter gründlichem Rühren mit 90 Teilen GSM-Ton der Jeeklite Mineral Industries mahlt. Hierauf gibt man Wasser bis zu einer Menge von 10 % des Gemisches zu und stellt nach weiterem Rühren und Mischen in einer Pelletisiervorrichtung ein Granulat her, das anschließend in einem Luftstrom getrocknet wird.

Herstellungsbeispiel 13

90 Teile GSM-Ton der Jeeklite Mineral Industries werden zu 2 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung (1), 3 Teilen 1-Naphthyl-N-methylcarbammat und 5 Teilen Toyo Lignin CT der Toyo Boseki gegeben und unter gründlichem Rühren gemahlen. Hierauf gibt man Wasser bis zu einer Menge von 10 % des Gemisches zu und stellt nach weiterem Rühren und Mischen in einer Pelletisiervorrichtung ein Granulat her, das anschließend in einem Luftstrom getrocknet wird.

Herstellungsbeispiel 14

Jeweils 2 Teile 3,4-Dimethylphenyl-N-methylcarbammat werden zu 3 Teilen der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bzw. (2) gegeben und in einer geeigneten Menge Aceton gelöst. Durch Absorption an 95 Teilen festem Mäusefutter werden vergiftete Köder hergestellt. Außer Mäusefutter können z.B. auch Zucker, Stärke, Reiskleie, Kornschrot oder Hefe als Trägerstoffe für den vergifteten Köder verwendet werden. Auch Insektenlockstoffe können zugesetzt werden.

1 Anwendungsbeispiel 1

Eine Gruppe von etwa 100 ausgewachsenen *Musca domestica* werden nach der Drehtischmethode von Campbell (Soap and Sanitary Chemicals, Bd. 14, Nr. 6, S. 119 (1938)) mit 5 ml des Ölpräparats aus Herstellungsbeispiel 1 besprüht, wobei der Sprühnebel etwa 10 Minuten anhält. Am folgenden Tag wird eine Mortalität von 100 % beobachtet.

 Anwendungsbeispiel 2

10 Ein 14 Liter fassender Polyäthyleneimer wird mit 10 Liter Wasser gefüllt, worauf man 1 g des Granulats aus Herstellungsbeispiel 12 einbringt. Einen Tag darauf setzt man etwa 100 Larven von *Culex pipiens pallens* in der letzten Erscheinungsform in dem Eimer frei und beobachtet die Anzahl der überlebenden Larven. Nach 24 Stunden sind mehr als 90 % der Larven tot.

 Anwendungsbeispiel 3

Die Wirksamkeit der Aerosolpräparate aus den Herstellungsbeispielen 4, 5 und 6 gegenüber ausgewachsenen *Musca domestica* wird nach der in Soap and Chemical Specialities Blue Book (1965) beschriebenen Aerosol-Prüfmethode unter Verwendung einer Peat Grady-Kammer ($0,17 \text{ m}^3$) bestimmt.

25 Bei jedem der Aerosole beträgt die Knock down-Rate 15 Minuten nach dem Besprühen mindestens 80 %.

 Anwendungsbeispiel 4

Reispflanzen, die in Wagner-Töpfen in einem Maßstab von 1: auf 50 000 ausgesät worden sind, werden 45 Tage gezogen und dann mit Hilfe eines Glasglocken-Stäubegeräts mit den in den Herstellungsbeispielen 9 und 10 hergestellten Pulverpräparaten in einer Menge von 2 kg/10 Ar bestäubt. Die Pflanzen werden dann mit einem Drahtnetz bedeckt, worauf man 30 ausgewachsene *Nephotettix cincticeps* freilässt. Nach 1 Tag sind 100 % der *Nephotettix* getötet.

1 Anwendungsbeispiel 5

Chinakohl wird in einem Vinylharz-Gewächshaus herangezogen
und künstlich mit Baumwollmottenraupen, Kohlweißlinglarven
und Kohlschaben versehen. Das 2 m hohe Gewächshaus wird dann
5 in Bereiche von 30 m² unterteilt und durch Einleiten von 10 g
des Spritzpulvers aus Herstellungsbeispiel 11 in einen Rauch-
erzeuger ausgeräuchert. Es ist keine weitere Schädigung durch
die Schadinsekten zu beobachten.

10

15

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.